



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

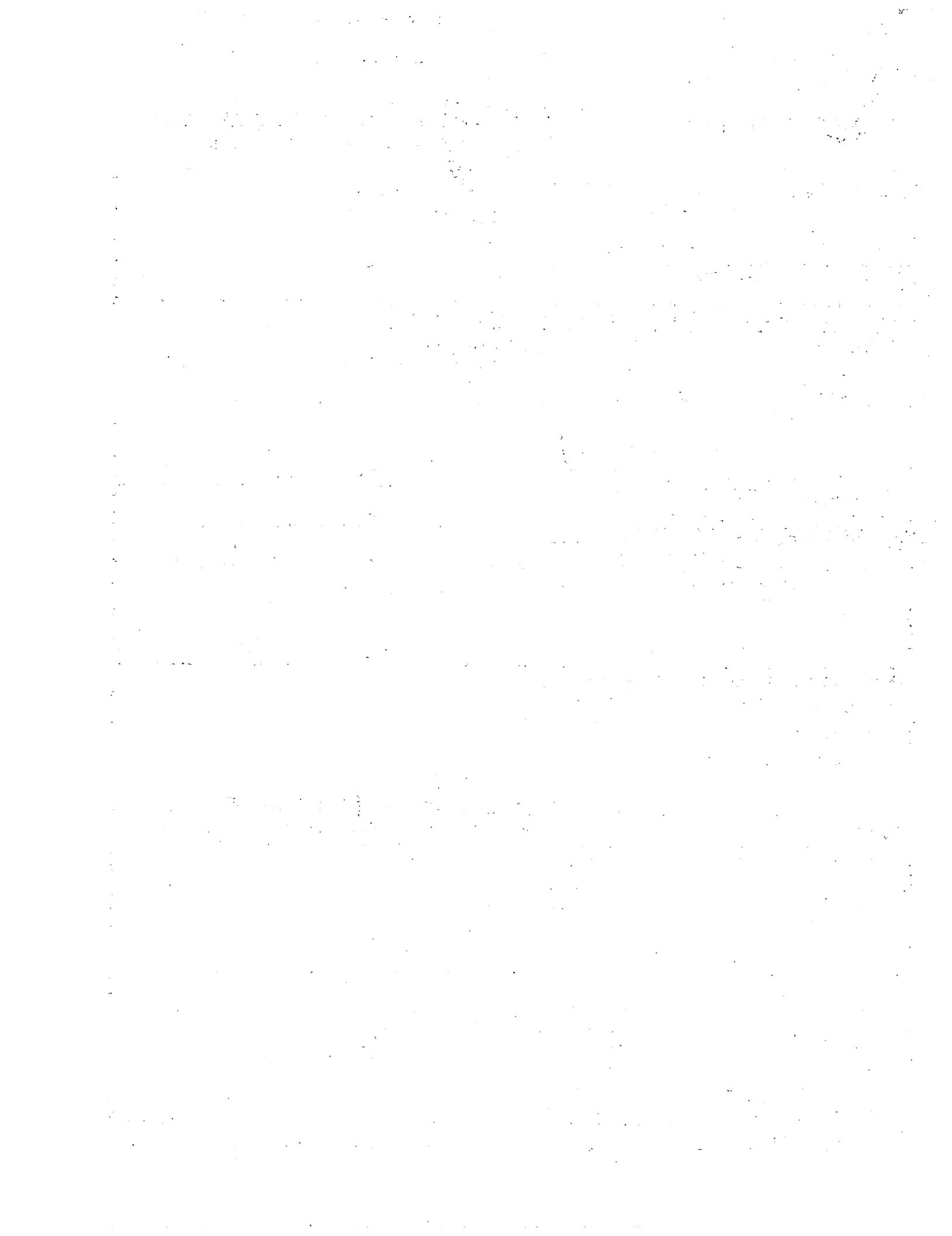
Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 MAI 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE', is enclosed within a stylized, oval-shaped line.

Martine PLANCHE





26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI

N° 11354 01

DB 540 W /260599

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE	
DATE		À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE	
LIEU <b>26 JUIN 2002</b>		L'OREAL	
N° D'ENREGISTREMENT <b>75 INPI PARIS</b>		Murielle FEVRIER - DPI	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0207939</b>		6, rue Bertrand Sincholle	
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>26 JUIN 2002</b>		92585 CLICHY cedex	
France			
Vos références pour ce dossier (facultatif) OA02184/MF			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2. NATURE DE LA DEMANDE</b>		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date <input type="text" value="  /  /  "/>
		N°	Date <input type="text" value="  /  /  "/>
Transformation d'une demande de brevet européen. Demande de brevet initiale		N°	Date <input type="text" value="  /  /  "/>
<b>3. TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
Dérivés de para-phénylenediamine à groupement pyrrolidinyle substitué par un radical silyle et utilisation de ces dérivés pour la coloration de fibres kératiniques			
<b>4. DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text" value="  /  /  "/> N°	
		Pays ou organisation Date <input type="text" value="  /  /  "/> N°	
		Pays ou organisation Date <input type="text" value="  /  /  "/> N°	
<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
<b>5. DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.84.50	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	
Adresse électronique (facultatif)			

Réservé à l'INPI	
REMISE DES PIÈCES	DATE
LIEU <b>26 JUIN 2002</b>	
N° D'ENREGISTREMENT <b>75 INPI PARIS</b>	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0207939</b>	

DB 540 W /260899

<b>Vos références pour ce dossier :</b> (facultatif)		OA02184/MF
<b>6 MANDATAIRE</b>		
Nom		FEVRIER
Prénom		Murielle
Cabinet ou Société		L'ORÉAL
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle
	Code postal et ville	92585 CLICHY Cedex
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.84.50
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		
Etablissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention ( <i>joindre un avis de non-imposition</i> ) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt ( <i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i> )
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>
Murielle FEVRIER <i>M. Fev</i>		<i>E. Ch</i>
26 Juin 2002		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**DERIVES DE PARA-PHÉNYLENE DIAMINE A GROUPEMENT  
PYRROLIDINYLE SUBSTITUE PAR UN RADICAL SILYLE ET UTILISATION DE  
CES DERIVES POUR LA COLORATION DE FIBRES KERATINIQUES.**

L'invention a pour objet de nouveaux dérivés de para-phénylenediamine à 5 groupement pyrrolidinyle substitué par un radical silylé, les compositions tinctoriales les contenant ainsi que le procédé de teinture de fibres kératiniques à partir de ces compositions.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant 10 d'oxydation, en particulier des ortho ou para-phénylenediamines; des ortho ou para-aminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidine, des dérivés de pyrimidines, des dérivés de pyridine, des dérivés de 5,6-dihydroxyindole, des dérivés de 5,6-dihydroxyindoline appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de 15 colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces 20 derniers étant choisis notamment parmi les méta-phénylenediamines, les méta-aminophénols; les méta-hydroxyphénols et certains composés hétérocycliques tels que par exemple des dérivés de pyrazolo[1,5-b]-1,2,4,-triazoles, des dérivés de pyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazoles, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidines, des dérivés de pyridine, des dérivés de pyrazol-5-one, des dérivés d'indoline et des dérivés 25 d'indole.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans 30 inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée, présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut-être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine. Ils doivent également présenter une bonne stabilité chimique dans les formulations. Ils doivent présenter un bon profil toxicologique.

Dans le domaine de la coloration capillaire, la para-phénylénediamine, la para-toluènediamine sont des bases d'oxydation largement utilisées. Elles permettent d'obtenir avec des coupleurs d'oxydation des nuances variées.

10 Cependant, il existe un besoin de découvrir de nouvelles base d'oxydation présentant un meilleur profil toxicologique que la para-phénylénediamine et la para-toluènediamine, tout en permettant de conférer aux cheveux d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité aux agents extérieurs.

15 Il est déjà connu d'utiliser des dérivés de para-phénylénediamine substitués par un groupement pyrrolidinique comme base d'oxydation pour la coloration de fibres kératiniques. Par exemple, le brevet US 5,851,237 décrit l'utilisation de dérivés 1-(4-aminophényl)pyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique afin de remplacer la para-phénylénediamine.

20 Le brevet US 5,993,491 propose l'utilisation de dérivés de N-(4-aminophényl)-2-hydroxyméthylpyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique et sur l'hétérocycle pyrrolidinique en position 4 par un radical hydroxy afin de remplacer la para-phénylénediamine.

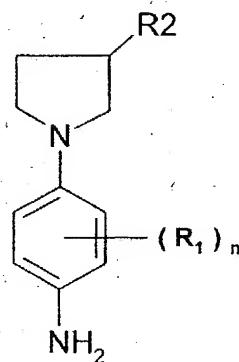
25 La demande de brevet JP 11-158048 propose des compositions contenant au moins un composé choisi parmi des dérivés de 4-aminoaniline éventuellement substitués sur le noyau benzénique et dont un des atomes d'azote est compris dans un cycle de 5 à 7 chaînons carbonés.

30 Il est clairement établi que ces composés ne permettent pas de conférer aux cheveux une coloration de qualité équivalente à celle obtenue avec la para-phénylénediamine ou avec la para-toluènediamine du fait d'un manque d'intensité et d'uniformité de la couleur.

Il existe donc un réel besoin de découvrir de nouvelles bases d'oxydation présentant à la fois un bon profil toxicologique et des propriétés telles que les compositions les contenant permettent de conférer aux cheveux d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité vis à vis des différentes agressions extérieures que peuvent subir les cheveux.

Le but de la présente invention est de développer de nouvelles compositions tinctoriales ne présentant pas les inconvénients des bases d'oxydation de la technique antérieure en fournissant de nouvelles compositions tinctoriales pour la 10 teinture de fibres kératiniques qui ne dégradent pas les fibres kératiniques, tout en étant capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, peu sélectives particulièrement résistantes et présentant un bon profil toxicologique.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet des dérivés de para-phénylénediamine substitués par un groupement pyrrolidinyle de formule (I) et 15 leurs sels d'addition



(I)

dans laquelle

- n est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque n est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R<sub>1</sub> peuvent être identiques ou différents,
- R<sub>1</sub> représente un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre, par un groupement SO<sub>2</sub> ; le radical R<sub>1</sub> ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso, cette

chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino, mono- ou di-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino;

- R<sub>2</sub> représente
  - un radical -SiR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>R<sub>5</sub> ;
  - un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> pouvant être insaturé, linéaire ou ramifié, substitué par un radical -SiR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>R<sub>5</sub> ; un ou plusieurs atomes de carbone du radical alkyle pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote et le radical alkyle pouvant être substitué par un groupement hydroxyle, amino, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino ou dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino,
- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un radical trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silyle ; un radical triphénylsilyle ; un radical phényle ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> pouvant être substitué par un groupement trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)silyle, hydroxyle, amino, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino ou dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino.

L'invention a aussi pour objet une composition tinctoriale contenant dans un milieu approprié pour la teinture de fibres kératiniques au moins un dérivé de para-phénylénediamine de formule (I) à titre de base d'oxydation.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de ces dérivés de formule (I) pour la teinture de fibres kératiniques ainsi que le procédé de teinture de fibres kératiniques, en particuliers les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition de la présente invention.

La composition de la présente invention permet en particulier d'obtenir une coloration de fibres kératiniques chromatique, puissante, peu sélective et tenace.

Dans le cadre de l'invention, une chaîne hydrocarbonée aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée pouvant contenir des insaturations du type alcène ou alcyne. Une chaîne hydrocarbonée alicyclique est une chaîne ramifiée contenant une structure cyclique, pouvant contenir des insaturations du type alcène ou alcyne, mais ne contenant pas de structure cyclique aromatique.

Lorsque la chaîne est remplacée par un atome Y d'oxygène, de soufre, d'azote, de silicium ou SO<sub>2</sub>, on obtient par exemple un motif -CH<sub>2</sub>-Y-CH<sub>2</sub>-.

A titre d'exemple, R<sub>1</sub> peut être un atome de chlore, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, hydroxyéthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-

dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, 1-amino-2-hydroxyéthyle, 1,2-diaminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, 2-hydroxyéthyoxy.

Dans la formule (I), n est de préférence égal à 0 ou 1.

Selon un mode de réalisation particulier, R<sub>1</sub> est choisi parmi les atomes

5 d'halogène par exemple le brome ou le chlore ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical hydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. A titre d'exemple, R<sub>1</sub> est choisi parmi un radical méthyle, isopropyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropyloxy, 2-hydroxyéthoxy.

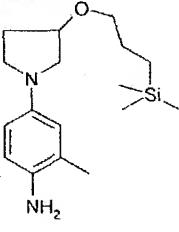
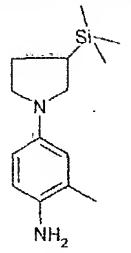
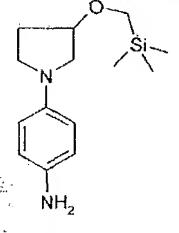
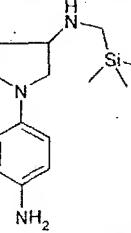
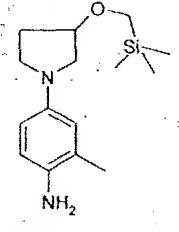
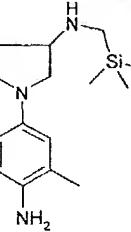
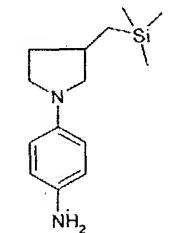
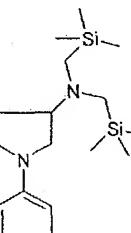
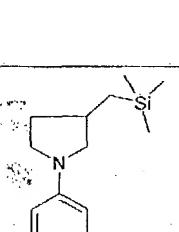
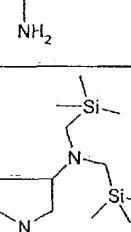
10 Le radical R<sub>2</sub> est en particulier choisi parmi un radical trialkylsilanyle, trialkylsilanylalkyle, trialkylsilanylalcoxy, trialkylsilanylalkylamine, bis-(trialkylsilanylalkyl)amine, triarylsilanyle, triarylsilanylalkyle, triarylsilanylalcoxy, triarylsilanylalkylamine, bis-(triarylsilanylalkyl)amine. De préférence, R<sub>2</sub> est choisi parmi un radical trialkylsilanyle, trialkylsilanylalkyle, trialkylsilanylalcoxy, 15 trialkylsilanylalkylamine, bis-(trialkylsilanylalkyl)amine.

Les radicaux R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> sont de préférence des radicaux alkyle, en particulier choisis parmi un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, terbutyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, ou des radicaux phényle ou toluyle

20 Les composés de formule (I) peuvent être sous forme de sels d'acide avec des acides minéraux forts tels que par exemple HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ou avec des acides organiques tels que, par exemple, l'acide acétique, lactique, tartrique, citrique ou succinique.

A titre d'exemples de dérivés de formule (I), on peut citer :

	4-[3-(3-Triméthylsilylpropoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine		4-(3-Triméthylsilylpyrrolidin-1-yl)-phénylamine
--	---	--	---

	2-Méthyl-4-[3-(3-triméthylsilyanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine		2-Méthyl-4-(3-triméthylsilyanyl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
	4-(3-Triméthylsilyanylmethoxy-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine		[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthylsilyanyl-méthyl-amine
	2-Méthyl-4-(3-triméthylsilyanylmethoxy-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine		[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthylsilyanyl-méthyl-amine
	4-(3-Triméthylsilyanyl-méthyl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine		[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-bis-triméthylsilyanyl-méthyl-amine
	2-Méthyl-4-(3-triméthylsilyanyl-méthyl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine		[1-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-bis-triméthylsilyanyl-méthyl-amine

	4-(3- Tri(triméthylsilyl)propoxy- pyrrolidin-1-yl)-N-phenylamine		4-(3- Tri(triméthylsilyl)propoxy- pyrrolidin-1-yl)-N-phenylamine
	2-Méthyl-4-(3- Tri(triméthylsilyl)propoxy- pyrrolidin-1-yl)-N-phenylamine		2-Méthyl-4-(3- Tri(triméthylsilyl)propoxy- pyrrolidin-1-yl)-N-phenylamine
	2-(2-Triméthylsilylpropyl)- 4-[3-(3-triméthylsilylpropoxy)- pyrrolidin-1-yl]- N-phenylamine		2,6-Bis-(2-triméthylsilylpropyl)- 4-[3-(3-triméthylsilylpropoxy)- pyrrolidin-1-yl]- N-phenylamine
	2-Méthyl-4-[3-(3- triméthylsilylpropoxy)- pyrrolidin-1-yl]-N-phenylamine		4-[3-(3-Triphenylsilylpropoxy)- pyrrolidin-1-yl]- N-phenylamine
	2-méthyl-4-[3-(3- Triphenylsilylpropoxy)- pyrrolidin-1-yl]-N-phenylamine		4-[3-(3-Triméthylsilylpropoxy)- pyrrolidin-1-yl]- N-phenylamine

Parmi ces composés, les composés suivants sont particulièrement préférés

- 4-[3-(3-Triméthylsilylpropoxy)-pyrrolidin-1-yl]-N-phenylamine
- 4-(3-Triméthylsilylpropoxy)-pyrrolidin-1-yl]-N-phenylamine

- 4-(3-Triméthylsilanylmethoxy-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
- [1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthylsilanylméthyl-amine
- 4-(3-Triméthylsilanylméthyl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
- [1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-bis-triméthylsilanylméthyl-amine
- 5 - 2-(2-Triméthylsilanyl-éthyl)-4-[3-(3-triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]phénylamine
- 4-[3-(3-Triméthylsilanyl-éthoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
- 4-[3-(3-Triphénylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine.

La composition tinctoriale de la présente invention comprend, dans un milieu approprié pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les cheveux humains, à titre de base d'oxydation au moins un dérivé de formule (I) tel que défini précédemment.

La ou les bases d'oxydation de l'invention sont en général présentent chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition tinctoriale de l'invention peut contenir un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylénediamines, les métaminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leur sels d'addition.

A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino phénol; le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3,4-méthylénedioxybenzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6- hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène; le 2,6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont chacun généralement présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition de la présente invention peut en outre comprendre une ou 5 plusieurs bases d'oxydation additionnelles classiquement utilisées en teinture d'oxydation. A titre d'exemple, ces bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi les para-phénylénediamines autres que celles décrites précédemment, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

10 Parmi les para-phénylénediamines, on peut citer à titre d'exemple, la para-phénylénediamine, la para-toluènediamine, la 2-chloro para-phénylénediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylénediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylénediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylénediamine, la 2,5-diméthyl para-phénylénediamine, la N,N-diméthyl para-phénylénediamine, la N,N-diéthyl para-phénylénediamine, la N,N-dipropyl para-phénylénediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) para-phénylénediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl para-phénylénediamine, la 2-fluoro para-phénylénediamine, la 2-isopropyl para-phénylénediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) para-phénylénediamine, la 2-hydroxyméthyl 20 para-phénylénediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl para-phénylénediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) para-phénylénediamine, la N-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl) para-phénylénediamine, la N-(4'-aminophényl) para-phénylénediamine, la N-phényl para-phénylénediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy para-phénylénediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy para-phénylénediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) para-phénylène- 25 diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl para-phénylénediamine, le 2- $\beta$ -hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

30 Parmi les para-phénylénediamines citées ci-dessus, la para-phénylénediamine, la para-toluènediamine, la 2-isopropyl para-phénylénediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl para-phénylénediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy para-phénylène-diamine, la 2,6-diméthyl para-phénylénediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylénediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylénediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) para-

phénylénediamine, la 2-chloro para-phénylénediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy para-phénylénediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

Parmi les bis-phénylalkylénediamines, on peut citer à titre d'exemple, le  
 5 N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylénediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylénediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylénediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels  
 10 d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliqués.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition 30 décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-

amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; ainsi que leurs d'addition avec un acide ou avec une base.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2750048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969,

WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 5 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 10 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 La ou les bases d'oxydation présentes dans la composition de l'invention sont en général présentent chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

20 D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates et les sels d'addition avec une base telles que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

25 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques. Ces colorants directs peuvent être de nature non ionique, anionique ou cationique.

30 Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols

inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

5 Les solvants sont, de préférence, présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer 10 divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères 15 anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

20 Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

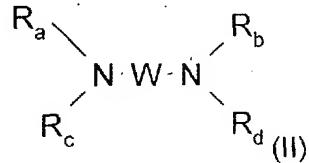
Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne 25 soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons 30 classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique,

l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et 5 triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub>, identiques ou différents, 10 représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment 15 des cheveux humains.

Le procédé de la présente invention est un procédé dans lequel on applique sur les fibres la composition selon la présente invention telle que définie précédemment, en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent 20 oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition 25 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau puis séchées.

Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les 5 oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

10 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres 15 kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition prête à l'emploi qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

20 L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition tinctoriale de la présente invention définie ci-dessus et un deuxième compartiment renferme un agent oxydant. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 25 au nom de la demanderesse.

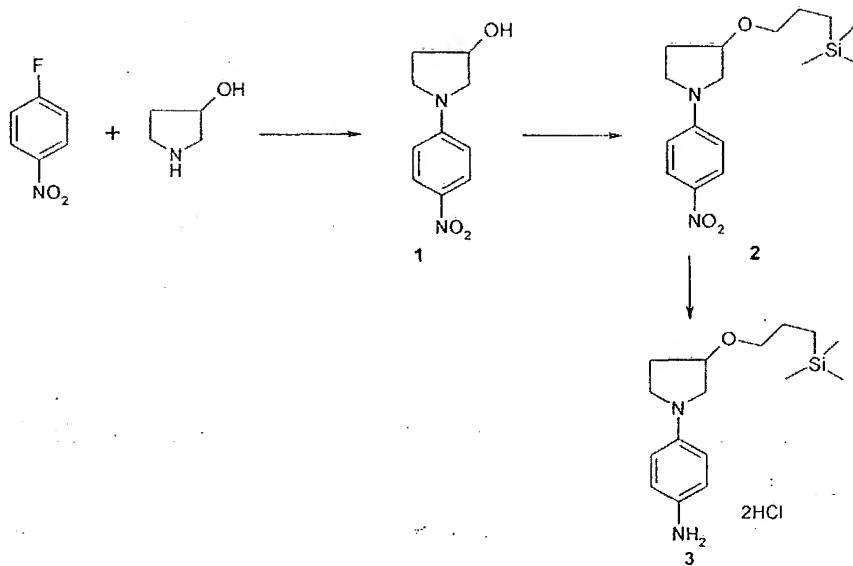
A partir de ce dispositif, il est possible de teindre les fibres kératiniques à partir d'un procédé qui comprend le mélange d'une composition tinctoriale comprenant au moins une base d'oxydation de formule (I) avec un agent oxydant, et l'application du mélange obtenu sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour développer 30 la coloration désirée.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

## EXEMPLES

**Exemple 1 :** synthèse du 4-[3-(3-triméthylsilylpropoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine; dihydrochlorure (**3**)

5



**Synthèse du 1-(4-nitrophényl)-pyrrolidin-3-ol (**1**) :**

Dans un tricol, on introduit 2 g de 1-fluoro-4-nitrobenzène (0.0155 mol), 1,3 g d'hydrogénocarbonate de sodium (0.0155 mol) et 15 ml d'un mélange dioxanne/eau (8/2). A ce mélange, on ajoute rapidement 1,35 g de 3-pyrrolidinol (0.0155 mol) racémique. Le mélange hétérogène est chauffé au reflux (87°C) pendant 10 heures. On verse ensuite le mélange réactionnel dans de l'eau glacée ; on obtient un précipité jaune que l'on filtre et rince à l'eau. Après séchage sous vide en présence de  $P_2O_5$ , 2,95 g d'un solide jaune sont obtenus (rendement 97%).

15

**RMN  $^1H$  (DMSO  $d_6$ , 200 MHz, ppm) :**

8,04 (d,  $J = 9$  Hz, 2H) ; 6,58 (d,  $J = 9$  Hz, 2H) ; 5,06 (d,  $J = 3,6$  Hz, 1H) ; 4,41 (m, 1H) ; 3,45 (m, 3H) ; 3,20 (m, 1H) ; 2,04 (m, 2H).

20

**Synthèse de N-(4-nitrophényl)-3-(3-triméthylsilylpropoxy)-pyrrolidine (**2**)**

0,504g (0,02 mmole) d'hydrure de sodium (60% dans l'huile) est agité dans 9 ml de diméthylformamide. 2,08g (0,01 mole) de N-(4-nitrophényl)-3-hydroxy-pyrrolidine (**1**) sont ajoutés au milieu réactionnel à température ambiante. Après 30 minutes

d'agitation, 1,3g (0,0085 mole) de chloropropyltriméthylsilane sont ajoutés à température ambiante puis le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant 5h30. Le mélange réactionnel est versé dans l'eau et le produit attendu est extrait au dichlorométhane. Les phases organiques sont évaporées sous pression réduite. Le résidu huileux ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice. On obtient 0,6g de N-(4-nitrophényl)-3-(3-triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidine (2) sous forme d'une poudre jaune. Rendement=18%.

**Point de fusion = 68°C**

10 **RMN  $^1\text{H}$  (400MHz, DMSO) ppm** 8.05 (d, 2H), 6.63 (d, 2H), 4.21 (m, 1H), 3.46 (m, 6H), 2.09 (m, 2H), 1.47 (s, 2H), 0.45 (m, 2H), 0.04 (se, 9H)  
**ESI+ : m/z=323(MH+), 345(MH+22)**

15 **Synthèse de 4-[3-(3-triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine ; dichlorhydrate (3)**  
6g de zinc en poudre et 0,6g de chlorure d'ammonium sont chauffés au reflux dans 15 ml d'éthanol. 0,43g (0,00134 mole) du dérivé précédent **2** est ajouté lentement au mélange réactionnel. Le reflux est maintenu pendant 1h. On laisse revenir à température ambiante. Après filtration du zinc, 0,3 g de 4-[3-(3-triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine ; dichlorhydrate (3) est isolé sous forme de chlorhydrate. Rendement=61%

20 **RMN  $^1\text{H}$  (400MHz, DMSO) ppm** 9.95 (se, 2H), 7.18 (d, 2H), 6.58 (d, 2H), 4.17 (m, 1H), 3.31 (m, 6H), 2.06 (m, 2H), 1.47 (m, 2H), 0.46 (m, 2H), 0.03 (s, 9H)  
**ESI+ : m/z= 292(M+)**

#### EXEMPLES DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

Exemples				
4-[3-(3-Triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine (base)	$10^{-3}$ mole	$10^{-3}$ mole	$10^{-3}$ mole	$10^{-3}$ mole

2-(2,4-Diamino-phénoxy)-éthanol, dichlorhydrate (couleur)	10-3 mole	-	-	-
3-Amino-2-chloro-6-méthyl-phénol, chlorhydrate (couleur)	-	10 <sup>-3</sup> mole	-	-
3,6-Diméthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole (couleur)	-	-	10 <sup>-3</sup> mole	-
2-Amino-pyridin-3-ol (couleur)	-	-	-	10 <sup>-3</sup> mole
Support de teinture (1)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

(\*) Support de teinture (1) pH 9,5

Alcool éthylique à 96°	20 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,2275g M.A
Sel pentasodique de l'acide diethylene triamino pentacétique	0,48g M.A
Alkyl en C <sub>8</sub> -C <sub>15</sub> polyglucoside vendu en solution à 60% sous la dénomination ORAMIXCG110 par la société SEPPIC	3,6g M.A
Alcool benzylique	2,0g
Polyéthylène glycol à 8 moles d'OE	3,0g
NH <sub>4</sub> Cl	4,28g
Ammoniaque à 20% de NH3	6,8 g

5 Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 7.

Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 min de pose, les mèches sont rinçées, lavées avec un shampooing standard, rinçées à nouveau puis séchées.

5 Les résultats de teinture suivants ont été obtenus.

Exemples	1	2	3	4
Nuance observée	Bleu foncé	Violet bleu foncé	Violet rouge	Violet gris

#### EXEMPLES DE TEINTURE EN MILIEU ACIDE

10 On a préparé les compositions tinctoriales suivantes :

Exemples					
4-[3-(3-Triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine (base)	$10^{-3}$ mole				
2-(2,4-Diamino-phénoxy)-éthanol, dichlorhydrate (couleur)	$10^{-3}$ mole				
3-Amino-2-chloro-6-méthyl-phénol, chlorhydrate (couleur)		$10^{-3}$ mole			
2-méthyl-5-aminophénol (couleur)			$10^{-3}$ mole		
2-Amino-pyridin-3-ol (couleur)	-	-	-	$10^{-3}$ mole	
6-Hydroxy-1-H-indole (couleur)	-				$10^{-3}$ mole

Support de teinture (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g				

(\*) Support de teinture (2) pH 7

Alcool éthylique à 96°	20 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,2275g M.A
Sel pentasodique de l'acide diethylene triamino pentacétique	0,48g M.A
Alkyl en C <sub>8</sub> -C <sub>15</sub> polyglucoside vendu en solution à 60% sous la dénomination ORAMIXCG110 par la société SEPPIC	3,6g M.A
Alcool benzyllique	2,0g
Polyéthylène glycol à 8 moles d'OE	3,0 g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	20,9 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10,88g

5 Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 9,5.

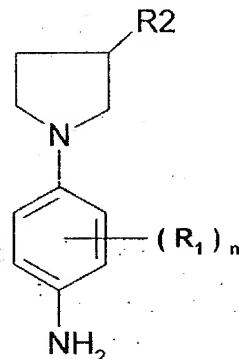
10 Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 min de pose, les mèches sont rinçées, lavées avec un shampoing standard, rinçées à nouveau puis séchées.

Les résultats de teinture suivants ont été obtenus.

Exemples	5	6	7	8	9
Nuance observée	Bleu violet foncé	Violet bleu foncé	Gris violet	Gris violet	Gris violet

## REVENDICATIONS

1. Dérivés de para-phénylènediamine substitués par un groupement pyrrolidinylique de formule (I) et leurs sels d'addition



(I)

dans laquelle

- n est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque n est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R<sub>1</sub> peuvent être identiques ou différents,
  
- 10 • R<sub>1</sub> représente un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre, par un groupement SO<sub>2</sub> ; le radical R<sub>1</sub> ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; cette chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino, mono- ou di-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino,
  
- 15 • R<sub>2</sub> représente
  - un radical -SiR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>R<sub>5</sub> ,
- 20 • -un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> pouvant être insaturé, linéaire ou ramifié, substitué par un radical -SiR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>R<sub>5</sub> ; un ou plusieurs atomes de carbone du radical alkyle pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote et le radical alkyle pouvant être substitué par un groupement hydroxyle, amino, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino ou dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino,

- $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représentent un radical trialkyl( $C_1$ - $C_4$ ) silyle ; un radical triphénylsilyle ; un radical phényle ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  pouvant être substitué par un groupement trialkyl( $C_1$ - $C_6$ )silyle, hydroxyle, amino, alkyl( $C_1$ - $C_6$ )amino ou dialkyl( $C_1$ - $C_6$ )amino.

5           2. Dérivés selon la revendication 1 dans lesquels  $n$  est égal à 0 ou 1.

          3. Dérivés selon la revendication 1 ou 2 dans lesquels  $R_1$  est un atome d'halogène ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , un radical hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , un radical aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , un radical hydroxyalcoxy en  $C_1$ - $C_4$ .

10          4. Dérivés selon la revendication 3 dans lesquels  $R_1$  est choisi parmi un radical méthyle, isopropyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropoxy, 2-hydroxyéthoxy.

          5. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels  $R_2$  est un radical trialkylsilanyle, trialkylsilanylalkyle, trialkylsilanylalcoxy, trialkylsilanylalkylamine, bis-(trialkylsilanylalkyl)amine, triarylsilanyle, triarylsilanylalkyle, 15 triarylsilanylalcoxy, triarylsilanylalkylamine, bis-(triarylsilanylalkyl)amine.

          6. Dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquel  $R_2$  est un radical trialkylsilanyle, trialkylsilanylalkyle, trialkylsilanylalcoxy, trialkylsilanylalkylamine, bis-(trialkylsilanylalkyl)amine.

          7. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lesquels 20  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  sont choisis parmi un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, terbutyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, phényle, toluyle.

          8. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 choisis parmi

          - 4-[3-(3-Triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine

          - 4-(3-Triméthylsilanyl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine

25          - 4-(3-Triméthylsilanylmethoxy-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine

          - [1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-triméthylsilanyl méthyl-amine

          - 4-(3-Triméthylsilanyl méthyl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine

          - [1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-bis-triméthylsilanyl méthyl-amine

          - 2-(2-Triméthylsilanyl-éthyl)-4-[3-(3-triméthylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]

30          phénylamine

          - 4-[3-(3-Triméthylsilanyl-ethyloxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine

          - 4-[3-(3-Triphenylsilanyl-propoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine

9. Composition tinctoriale comprenant à titre de base d'oxydation au moins un dérivé para-phénylènediamine de formule (I), tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Composition selon la revendication 9 comprenant de plus un coupleur 5 choisi parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition

11. Composition selon la revendication 10 dans laquelle la quantité de chacun des coupleurs est comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11 comprenant une base d'oxydation additionnelle autre que les bases d'oxydation de formule (I) choisie parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

15 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité de chacune des bases d'oxydation est comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 14 comprenant un agent oxydant.

20 15. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 9 à 13 en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

16. Procédé selon la revendication 15 dans lequel l'agent oxydant est choisi 25 parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases.

17. Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment contient une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 13 et un deuxième compartiment contient un agent oxydant.

30 18. Utilisation des dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour la teinture de fibres kératiniques.

9. Composition tinctoriale comprenant à titre de base d'oxydation au moins un dérivé para-phénylenediamine de formule (I), tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
10. Composition selon la revendication 9 comprenant de plus un coupleur 5 choisi parmi les métaphénylenediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition
11. Composition selon la revendication 10 dans laquelle la quantité de chacun des coupleurs est comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11 10 comprenant une base d'oxydation additionnelle autre que les bases d'oxydation de formule (I) choisie parmi les para-phénylenediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes 15 dans laquelle la quantité de chacune des bases d'oxydation est comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 13 comprenant un agent oxydant.
15. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé en 20 ce qu'on applique sur les fibres une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 9 à 13 en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.
16. Procédé selon la revendication 15 dans lequel l'agent oxydant est 25 choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases.
17. Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment contient une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 13 et un deuxième compartiment contient un agent oxydant.
18. Utilisation des dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 30 pour la teinture de fibres kératiniques.



## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint-Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

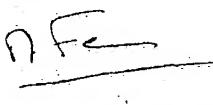
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W/260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA02184/BN/MF	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0207939	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Dérivés de para-phénylénediamine à groupement pyrrolidinylique substitué par un radical silyle et utilisation de ces dérivés pour la coloration de fibres kératiniques.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		SABELLE	
Prénoms		Stéphane	
Adresse	Rue	5, Rue de la Harpe	
	Code postal et ville	75005	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		RAMOS	
Prénoms		Laure	
Adresse	Rue	79 Bd du Maréchal JOFFRE	
	Code postal et ville	92340	BOURG LAREINE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LEDUC	
Prénoms		Madeleine	
Adresse	Rue	Rés. Les Chèvrefeuilles - Appartement 65 29, Rue des Boulets	
	Code postal et ville	75011	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>		02 Décembre 2002  Murielle FEVRIER	

**FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.  
1300 I STREET, N.W.  
WASHINGTON, D.C. 20005**

**NEW U.S. PATENT APPLICATION  
FILING DATE: JUNE 26, 2003  
INVENTORS: STEPHANE SABELLE ET AL.  
ATTY. DOCKET NO.: 05725.1220-00000**